

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 9 月 20 日(20.09.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/124727 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 39/38 (2006.01) C01B 39/26 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/056535
- (22) 国際出願日: 2012 年 3 月 14 日(14.03.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-055816 2011 年 3 月 14 日(14.03.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 国立
大学法人岡山大学(NATIONAL UNIVERSITY
CORPORATION OKAYAMA UNIVERSITY) [JP/JP];
〒7008530 岡山県岡山市北区津島中一丁目 1 番
1 号 Okayama (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 三宅 通博
(MIYAKE, Michihiro) [JP/JP]; 〒7008530 岡山県岡山
市北区津島中三丁目 1 番 1 号 国立大学法人岡山
大学 大学院環境学研究科内 Okayama (JP). 亀
島 欣一(KAMESHIMA, Yoshikazu) [JP/JP]; 〒
7008530 岡山県岡山市北区津島中三丁目 1 番 1
号 国立大学法人岡山大学 環境管理センター
内 Okayama (JP). 西本 俊介(NISHIMOTO, Shun-

suke) [JP/JP]; 〒7008530 岡山県岡山市北区津島中
三丁目 1 番 1 号 国立大学法人岡山大学 大学
院環境学研究科内 Okayama (JP). 猪木 栄作(IGI,
Eisaku) [JP/JP]; 〒7008530 岡山県岡山市北区津島
中三丁目 1 番 1 号 国立大学法人岡山大学 大
学院環境学研究科内 Okayama (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 S S I N P A T (SSINPAT
PATENT FIRM); 〒1410031 東京都品川区西五反
田七丁目 1 3 番 6 号 五反田山崎ビル 6 階
Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST,
SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW.

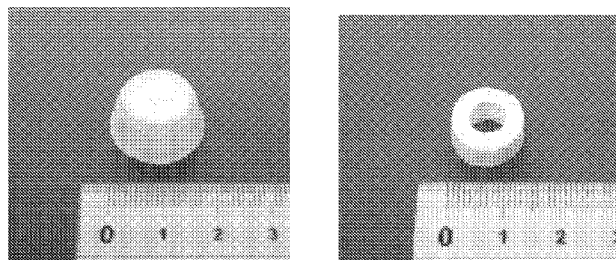
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ

[続葉有]

(54) Title: MACHINABLE ZEOLITE BULK BODY, METHOD FOR PRODUCING SAME AND HYDROTHERMAL SYN-
THESIS REACTION SOLUTION THEREFOR, AND APPLICATION THEREFOR

(54) 発明の名称: 機械加工性を有するゼオライトバルク体、その水熱合成用反応溶液および製造方法、なら
びにその用途

[図1]



(57) Abstract: This machinable zeolite bulk body, in which no binder is used, is characterized in comprising 50-100 mass% of a zeolite component (A) and 0-50 mass% of a silica component (B) made of α -SiO₂ and/or amorphous SiO₂, the tensile strength thereof being at least 3 MPa or the flexural strength thereof being at least 3 MPa. This zeolite bulk body can be either hydrophobic (Si/Al ratio at least 3) or hydrophilic (Si/Al ratio ranging from 1 to less than 3), and can be produced by running a hydrothermal synthesis treatment for 6 hours to 10 days at a temperature of 80-225°C on a hydrothermal synthesis reaction solution containing a silica source (a), and, per mole of silica (SiO₂) in the silica source: 0.1-3.0 moles of an alkali metal component (b), in terms of the amount of alkali metal atoms; 0-0.7 moles of an alumina source (c), in terms of the amount of alumina (Al₂O₃); 0-0.15 moles of an organic template (d); and 5-50 moles of water (e).

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2012/124727 A1



ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨー 添付公開書類:

ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

本発明に係る、バインダー不使用の、機械加工性を有するゼオライトバルク体は、50～100 mass% のゼオライト成分 (A) と、50～0 mass% の α - SiO_2 および／または非晶質 SiO_2 からなるシリカ成分 (B) とから構成され、引張強度が 3 MPa 以上または曲げ強度が 3 MPa 以上であることを特徴とする。このようなゼオライトバルク体は、疎水性 (Si/Al 比が 3 以上) とすることも、親水性 (Si/Al 比が 1 以上 3 未満) とすることもでき、シリカ源 (a) と、それぞれ該シリカ源中のシリカ (SiO_2) 1 モルあたり、アルカリ金属原子換算量として 0.1～3.0 モルのアルカリ金属成分 (b) と、アルミナ (Al_2O_3) 換算量として 0～0.7 モルのアルミナ源 (c) と、0～0.15 モルの有機テンプレート (d) と、5～50 モルの水 (e) とを含有する水熱合成用反応溶液を、80～225℃の温度で 6 時間～10 日間水熱合成処理することにより製造することができる。

明 細 書

発明の名称：

機械加工性を有するゼオライトバルク体、その水熱合成用反応溶液および製造方法、ならびにその用途

技術分野

[0001] 本発明は、機械加工が可能なゼオライトバルク体およびその製造方法に関する。より詳しくは、本発明は、バインダー不使用で機械加工が可能な強度を有するゼオライトバルク体、および水熱加工処理を利用したその簡便な製造方法に関する。

背景技術

[0002] 工業材料および環境材料として有用なゼオライトは、水熱合成法により一般に粉末状固体として得られるが、機能をより高度に利用するため膜状ゼオライトやバルク状ゼオライトの作製に関する研究が盛んに行われている。

[0003] ゼオライトをバルク体として利用する場合、焼結法によりゼオライト粉末をバルク体に成型することは困難であるので、従来、成型のために無機系バインダー（無機酸化物、粘土等）または有機系バインダー（セルロース誘導体等、増粘剤）が用いられていた。たとえば、特許文献1（特開2000-126602号公報）には、ゼオライト粉体をシリカ、アルミナ、チタニア等のバインダーを用いてペレット状に成型した後、このペレットにパラジウムを均一に高分散担持させるために、アンモニア水で前処理を行うことと、高温熱風の迅速乾燥で後処理を行うことを必須とする、パラジウム担持ゼオライト成型触媒の製造方法が開示されている。

[0004] しかしながら、そのようなバインダーを利用する方法により得られるバルク体は、ゼオライトの微細な構造がバインダーに埋もれ、本来の吸着やイオン交換能が機能しなくなり、性能が大きく損なわれる可能性がある上、ゼオライトの含有率も低下してしまう。また、有機系バインダーを用いた場合には高温で利用することができず、酸やアルカリにも弱い。

- [0005] それに対し、水熱処理を利用することにより、上記のような問題のあるバインダーを使用することなく、ゼオライトバルク体を製造する方法も提案されている。
- [0006] たとえば、特許文献2（特開平6-183725号公報）には、合成NaX型ゼオライト粉末とカオリン型粘土と水酸化ナトリウムとを混合し、成形し、得られた成形体を乾燥し、焼成し、水酸化ナトリウムと珪酸ナトリウムとの混合水溶液と接触させることによってバインダーレスX型ゼオライト成形体を製造するにあたり、該カオリン型粘土として平均粒子径 $1.5\mu\text{m}$ 以上のものを用いることにより、X型ゼオライト含有量が98wt%以上のバインダーレスX型ゼオライト成形体を製造する方法が開示されている。
- [0007] 特許文献3には、（X型またはA型の、粉末状の）ゼオライト100重量部に対し、カオリン系粘土20～35重量部と、水溶液がアルカリ性で高水溶性の無機系分散剤（縮合リン酸塩、アルミン酸塩等）4～10重量部又は／及びセルロース誘導体0.5～5重量部との混合物から転動造粒によって成形したゼオライトビーズ成形体を焼成した後、水酸化ナトリウム水溶液と接触させることによりバインダーレス化し、活性化することにより、ゼオライト含有率が95%以上であり、かつ、全粒子の内、粒径が 1.7mm 以上である粒子の耐圧強度の平均値が6kgf以上である、バインダーレスゼオライトビーズ成形体を製造する方法が開示されている。
- [0008] 上記の特許文献2および3に記載の方法では、ゼオライト粉体とカオリン型粘土との混合物を焼成して焼結体とした後に、アルカリ水溶液中で水熱処理によりカオリン型粘土をゼオライトに転換することで、バインダーレスのゼオライト成形体を作製している。しかしながら、これらの方法は、原料の混合および成型工程、焼成工程、水酸化ナトリウム水溶液等を用いた水熱処理工程などを含む複雑なものである。
- [0009] また、特許文献3には、当該文献に記載の方法により、乾燥脱水剤用途に要求される強い強度物性（耐圧強度）を有するゼオライトビーズ成型体が製造できることは記載されているが、このゼオライトビーズ成型体が脆性破壊

を生じない機械加工が可能な物性を有するものであることは記載されていない。特に、[0035]段落には、6 kgf以上の成型体強度を得るためには、1.7～2.4 mmの範囲が90%以上のゼオライトビーズ成型体であることが好ましい旨が記載されており、これより大きなサイズのバルク体で機械加工が可能な強度を有するものやその製造方法は、当該文献には記載されていない。特許文献2には、当該文献に記載の方法により得られるゼオライト成型体の強度物性については、何ら具体的に記載されていない。

[0010] 特許文献4（特開2001-58817号公報）には、アルミニウム成分とアルカリ金属成分とテトラアルキルアンモニウム成分とを含む原料物質をシリカ成型体に担持することにより得られる、式 $\text{Si}_1\text{Al}_x\text{M}_y(\text{SDA})_z$ （ただし、式中、Mはアルカリ金属、SDAはテトラアルキルアンモニウムを表し、xは0.0001～0.5、yは0.0001～1、zは0.001～1の範囲を表す。）で表されるアルミノシリケート前駆体を、飽和水蒸気と接触させることにより、ZSM-5型結晶構造を有し、該結晶構造を構成するケイ素とアルミニウムとの組成比（原子比）が、ケイ素1に対して、アルミニウムが0.0001～0.5の範囲であり、前記結晶格子外のアルミニウムの含有量が前記成型体に含まれる全アルミニウムの3%以下である、バインダーレス結晶性アルミノシリケート成型体を製造する方法が開示されている。

[0011] 特許文献5（特開2009-190915号公報）には、アルカリ金属成分と4級アンモニウム塩とを含み、必要に応じてさらにアルミニウム成分を含む原料成分を担持させたシリカ成型体に水蒸気に接触させることによりバインダーレスゼオライト成型体を製造する際に、シリカ成型体として細孔容積が0.3～0.55 cc/gであるものを使用し、更に4級アンモニウム塩の担持量がシリカ成型体に含まれるケイ素に対して0.001～0.02モルの範囲となるように調整することにより、機械強度が20N以上である、ZMS-5結晶構造を有するバインダーレスゼオライト成型体を製造する方法が開示されている。

- [0012] 上記の特許文献4および5に記載の方法では、シリカ成型体をベースとして、これに他の原料成分を担持させたものを水熱合成処理して、バインダーレスゼオライト成形体を作製している。得られるゼオライト成型体の機械的強度は、原料として用いたシリカ成型体の機械的強度に依存するが（たとえば特許文献5〔0023〕段落参照）、製造工程を経ることで機械的強度が低下することは避けがたい。そして、ゼオライト成型体を触媒として反応器に充填したときに破壊などの問題が起きない一定の機械的強度を有するゼオライト成型体得られることは記載されているが（たとえば特許文献5〔0037〕段落参照）、そのゼオライト成型体が脆性破壊を生じない機械加工が可能な物性を有するものであることは記載されていない。
- [0013] 特許文献6（特開平7-89716号公報）には、シリカ源としてのコロイダルシリカ、アルミナ源、アルカリ金属源、結晶化剤としてのテトラプロピルアンモニウム塩および水からなる水性混合物を耐圧容器中に封入し、0.1〜5℃/分の昇温速度で水熱合成温度迄昇温させ、160〜200℃の水熱合成温度に保持することを特徴とする、合成されたゼオライトが膜状ZSM-5である膜状合成ゼオライトの製造法が開示されている。しかしながら、この文献に記載の方法により得られるゼオライトはあくまでも膜状のものであり、機械加工が可能な強度を有するゼオライトバルク体得られること、あるいはそのようなゼオライトバルク体得られる水熱合成用の反応溶液が調製可能であることは記載も示唆もされていない。なお、後記比較例として示す追試結果から分かるように、特許文献6の実施例11により得られる「膜状」のゼオライトおよび比較例2により得られる「塊状」のゼオライトは、いずれも機械加工性を有さない、本発明のゼオライトバルク体には該当しない物質である。

先行技術文献

特許文献

[0014] 特許文献1：特開2000-126602号公報

特許文献2：特開平6-183725号公報

特許文献3：特開2002-68732号公報

特許文献4：特開2001-58817号公報（特許第3442348号公報）

特許文献5：特開2009-190915号公報

特許文献6：特開平7-89716号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0015] 脆性破壊を生じない機械加工が可能な強度を有するゼオライトバルク体が得られれば、ゼオライトの用途をより一層拡充させることが可能であるが、そのような物性を有し、かつバインダーを用いることなくゼオライト本来の機能を保持したままの比較的大型のバルク体はこれまでに得られていない。本発明は、機械加工が可能な強度を有する、バインダー不使用の（バインダーレス）ゼオライトバルク体、およびそのようなゼオライトバルク体の極力簡便な製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

- [0016] 発明者らは、水、シリカ源、アルミナ源、アルカリ金属成分、および構造規定剤としての有機テンプレート在所定の比率で含有する反応溶液を用いることにより、適切な反応温度および反応時間条件下における水熱合成処理を利用する簡明な製造方法でありながら、脆性破壊を生じることなく切削加工、ドリル加工、研磨加工等の機械加工ができる強度を有する、粉状や膜状ではなく比較的大型のバルク状のゼオライトを製造することができることを見いだした。さらに、上記の製造方法では、上記反応溶液中のアルミナ源を比較的少量とすることにより疎水性のゼオライトバルク体を製造することができるのみならず、上記反応溶液中に有機テンプレートを配合せず、アルミナ源を比較的多量とすることにより親水性のゼオライトバルク体を製造することも明らかとなり、本発明を完成させるに至った。

- [0017] すなわち、本発明は下記の事項を包含する。

[1] 50～100mass%のゼオライト成分（A）と、50～0mass%の

α - SiO_2 および／または非晶質 SiO_2 からなるシリカ成分（B）とから構成され、引張強度が3 MPa以上または曲げ強度が3 MPa以上であることを特徴とする、機械加工性を有するゼオライトバルク体。

〔2〕 前記ゼオライト成分（A）が60～100mass%であり、前記シリカ成分（B）が40～0mass%である、〔1〕に記載のゼオライトバルク体。

〔3〕 前記引張強度が4 MPa以上または曲げ強度が4 MPa以上である、〔1〕または〔2〕に記載のゼオライトバルク体。

〔4〕 体積が0.05 cm³以上である、〔1〕～〔3〕のいずれかに記載のゼオライトバルク体。

〔5〕 前記ゼオライト成分（A）が、 Si/Al 比が3以上の疎水性である、〔1〕～〔4〕のいずれかに記載のゼオライトバルク体。

〔6〕 前記ゼオライト成分（A）が、 Si/Al 比が1以上3未満の親水性である、〔1〕～〔4〕のいずれかに記載のゼオライトバルク体。

〔7〕 シリカ源（a）と、それぞれ該シリカ源中のシリカ（ SiO_2 ）1モルあたり、アルカリ金属原子換算量として0.1～0.8モルのアルカリ金属成分（b）と、アルミナ（ Al_2O_3 ）換算量として0～0.05モルのアルミナ源（c）と、0.02～0.15モルの有機テンプレート（d）と、10～45モルの水（e）とを含有することを特徴とする、〔5〕に記載のゼオライトバルク体を製造するための水熱合成用反応溶液。

〔8〕 シリカ源（a）と、それぞれ該シリカ源中のシリカ（ SiO_2 ）1モルあたり、アルカリ金属原子換算量として0.3～3.0モルのアルカリ金属成分（b）と、アルミナ（ Al_2O_3 ）換算量として0.05～0.7モルのアルミナ源（c）と、0～0.1モルの有機テンプレート（d）と、5～50モルの水（e）とを含有することを特徴とする、〔6〕に記載のゼオライトバルク体を製造するための水熱合成用反応溶液。

〔9〕 〔7〕に記載の水熱合成用反応溶液を175～225℃の温度で水熱合成処理する工程を含むことを特徴とする、〔5〕に記載のゼオライトバ

ルク体の製造方法。

[10] 前記水熱合成処理の時間が1～10日間である、[9]に記載の製造方法。

[11] [8]に記載の水熱合成用反応溶液を80～200℃の温度で水熱合成処理する工程を含むことを特徴とする、[6]に記載のゼオライトバルク体の製造方法。

[12] 前記水熱合成処理の時間が6時間～5日間である、[11]に記載の製造方法。

[13] [1]～[6]のいずれかに記載のゼオライトバルク体の機械加工品。

[14] [1]～[6]のいずれかに記載のゼオライトバルク体または[13]に記載のその機械加工品からなる吸着分離剤。

[15] [1]～[6]のいずれかに記載のゼオライトバルク体または[13]に記載のその機械加工品からなる触媒。

[0018] なお、本発明の反応溶液が「シリカ源中のシリカ1モルあたり、アルミナ換算量として0モルのアルミナ源(c)を含有する」または「シリカ源中のシリカ1モルあたり、0モルの有機テンプレート(d)を含有する」ことは、それぞれの反応溶液が実質的にアルミナ源(c)または有機テンプレート(d)を含有しないことを意味する。すなわち、アルミナ源(c)の含有量の下限値として「0」が規定されている疎水性ゼオライトバルク体用の反応溶液において、アルミナ源(c)は必須成分ではなく任意成分であり、また有機テンプレート(d)の含有量の下限値として「0」が規定されている親水性ゼオライトバルク体用の反応溶液において、有機テンプレート(d)は必須成分ではなく任意成分である。

発明の効果

[0019] 本発明により、機械加工により任意の形態に加工することができる比較的大型のゼオライトバルク体を、水熱処理加工を利用した簡便な方法で効率的に製造することができるようになる。得られるゼオライトバルク体には、有

機バインダーのようなゼオライトの多孔質性を損なう物質は全く用いられていないので、ゼオライトの多孔質性等の特性を利用する各種の用途における高い性能が期待される。

[0020] このようなゼオライトバルク体は、必要に応じて機械加工により適切な形状に成形した上で、たとえば膜の支持体や触媒担体等として利用することができる。一例として、膜状ゼオライトの優れた支持体として利用することが可能である。ゼオライトの有する吸着、分子ふるい、イオン交換、触媒等の機能をより高度に利用するために、その膜化が注目されている。ゼオライトを膜化する場合、膜自体では強度が十分でないので、従来、アルミナ、ジルコニア、ステンレスなどの多孔質体である支持体上に形成させる場合が多い。しかし、それらの支持体とゼオライト膜との熱膨張などの性質の違いから割れなどが発生しやすいため、ゼオライト膜を高温下では使用することができない。また、それらの支持体はゼオライトとは異なる物質であるため膜との密着性が悪く、耐久性にも不安がある。支持体の成分が膜作製時に溶け出し、触媒作用、分子ふるい、吸着などゼオライトが持つ本来の機能に悪影響を及ぼすおそれもある。これに対し、本発明のゼオライトバルク体から形成された支持体は、熱膨張などの性質が膜と等しいので、膨張の違いによる割れを防ぐことができる。その上、支持体と膜の成分が同じであるので、支持体上に膜を合成する際に支持体から溶け出した成分がゼオライト膜の性能を悪化させることが無く、支持体と一体化した耐熱性のゼオライト膜を作製することができる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]図1は、実施例1で製造されたゼオライトバルク体（左）およびその機械加工品（右）の写真である。

[図2]図2は、実施例1で製造されたゼオライトバルク体のXRDパターンである。

[図3]図3は、実施例1で製造されたゼオライトバルク体の切断面のSEM像である。

[図4]図4は、実施例2で製造されたゼオライトバルク体の写真である。

[図5]図5は、実施例2で製造されたゼオライトバルク体のXRDパターンである。

[図6]図6は、参考例2により得られた生成物の写真である。

[図7]図7は、参考例2の熱処理後の生成物のXRDパターンである。

[図8]図8は、参考例2の熱処理後の生成物のSEM像である。

[図9]図9は、実施例1で作製したバルク体の機械加工品を用いた、蒸気透過法によるエタノール水溶液の分離濃縮装置の概略図である。

[図10]図10は、実施例4で製造されたゼオライトバルク体のXRDパターンである。

[図11]図11は、実施例5で製造されたゼオライトバルク体（左）およびその機械加工品（右）の写真である。

[図12]図12は、実施例5で製造されたゼオライトバルク体のXRDパターンである。

[図13]図13は、比較例1で得られた粉末状ゼオライト（上部）および膜状ゼオライト（下部）の写真である。

[図14]図14は、比較例2で得られたゼオライト粉末のもろい集合体の写真である。

発明を実施するための形態

[0022] ー水熱合成用反応溶液ー

本発明の水熱合成用反応溶液は、シリカ源、アルカリ金属成分、水、必要に応じてアルミナ源および構造規定剤としての有機テンプレートを所定の割合で含有する。ゼオライトバルク体に含まれるゼオライト成分（A）を疎水性のものとするか親水性のものとするかに応じて、上記各成分の配合割合を適切に調整することができる。このような疎水性ゼオライトバルク体用および親水性ゼオライトバルク体用の反応溶液を、それぞれに適した合成温度、合成時間で水熱合成をすることにより、疎水性および親水性のゼオライトバルク体を製造することができる。以下に、水熱合成用反応溶液に添加する（

a) シリカ源、(b) アルカリ金属成分、(c) アルミナ源、(d) 有機テンプレートとして用いる物質およびその添加量などについて詳細に述べる。

[0023] (a) シリカ源

シリカ源は、市販されているコロイダルシリカ、ヒュームドシリカ、オルトケイ酸テトラエチル (TEOS)、無定形シリカ、アモルファスシリカなど、公知のゼオライトの合成法と同様の一般的なものを用いることができる。上記各シリカ源は、アルコキシド法により調製されたものであっても、水ガラス（珪酸ナトリウム）から調製されたものであってもよい。シリカの濃度、粒子径、pHなどの性状は特に限定されるものではない。

[0024] (b) アルカリ金属成分

疎水性ゼオライトバルク体用の反応溶液を調製する場合、反応溶液中のアルカリ金属成分の量は、シリカ源中のシリカ 1 モルあたり、アルカリ金属原子換算量として、通常 0.1 ~ 0.8 モル、好ましくは 0.15 ~ 0.65 モル、より好ましくは 0.2 ~ 0.65 モルの範囲で調整される。

[0025] 親水性ゼオライトバルク体用の反応溶液を調製する場合、反応溶液中のアルカリ金属成分の量は、シリカ源中のシリカ 1 モルあたり、アルカリ金属原子換算量として、通常 0.3 ~ 3.0 モル、好ましくは 0.4 ~ 2.8 モル、より好ましくは 0.5 ~ 2.5 モルの範囲で調整される。

[0026] なお、前記アルミニウム成分としてアルミン酸のアルカリ金属塩（アルミン酸ナトリウム等）を用いる場合は、それに含まれるアルカリ金属の量を上記所定の量から差し引いた残りの量のアルカリ金属成分を原料として添加すればよい。

[0027] アルカリ金属成分の原料としては、公知のゼオライトの合成法と同様に、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属の、水酸化物、ハロゲン化物等を用いることができるが、水酸化ナトリウムが好ましい。

[0028] (c) アルミナ源

疎水性ゼオライトバルク体用の反応溶液を調製する場合、反応溶液中のアルミナ源の量は、シリカ源中のシリカ 1 モルあたり、アルミナ (Al_2O_3)

換算量として、通常0～0.05モル、好ましくは0～0.45モル、より好ましくは0～0.04モルの範囲で調整される。

[0029] 親水性ゼオライトバルク体用の反応溶液を調製する場合、反応溶液中のアルミナ源の量は、シリカ源中のシリカ1モルあたり、アルミナ (Al_2O_3) 換算量として、通常0.05～0.7モル、好ましくは0.07～0.6モル、より好ましくは0.1～0.5モルの範囲で調整される。

[0030] アルミニウム成分の量が上記範囲よりも多いと、バルク体は得られても、緻密でなく脆く、機械加工に不適切なものとなる傾向にある。

[0031] アルミナ源としては、公知のゼオライトの合成法と同様に、アルミン酸塩またはアルミニウムの硝酸塩、硫酸塩、ハロゲン化物、水酸化物などを用いることができるが、アルミン酸塩が好ましい。たとえば、アルミン酸ナトリウムなどのアルカリ金属塩、アルミン酸第四級アンモニウム、アルミン酸グアニジンなどの有機アミン塩が挙げられるが、中でもアルミン酸ナトリウム ($NaAlO_2$) が特に好ましい。また、アルミニウム粉末または水酸化アルミニウムなどのアルミニウム化合物をアルカリ水溶液（たとえばテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液などの第四級アンモニウム水溶液、グアニジン、トリメチルアミンなどの有機アミンを含む水溶液）に溶解させて調製したアルミン酸塩水溶液を原料として用いてもよい。

[0032] (d) 有機テンプレート

疎水性ゼオライトバルク体用の反応溶液を調製する場合、反応溶液中の有機テンプレートの量は、シリカ源中のシリカ1モルあたり、通常0.02～0.15モル、好ましくは0.03～0.13モル、より好ましくは0.04～0.12モルの範囲で調整される。

[0033] 親水性ゼオライトバルク体用の反応溶液を調製する場合、反応溶液中の有機テンプレートの量は、シリカ源中のシリカ1モルあたり、通常0～0.1モル、好ましくは0～0.07モル、より好ましくは0～0.05モルの範囲で調整される。

[0034] 有機テンプレートには4級アンモニウム塩やクラウンエーテル、アルコー

ルなど、公知のゼオライトの合成法と同様のものを用いることができるが、その中でも4級アンモニウム塩が好ましい。さらに、4級アンモニウム塩の中でもテトラアルキルアンモニウム塩がより好ましい。たとえば、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラ-*n*-プロピルアンモニウム、テトライソプロピルアンモニウム、テトラ-*n*-ブチルアンモニウム、テトラ-*n*-ペンチルアンモニウム、トリエチルメチルアンモニウム、トリエチル-*n*-プロピルアンモニウム、トリー-*n*-プロピルメチルアンモニウム、トリー-*n*-ブチルメチルアンモニウム等のハロゲン化物（たとえば臭化物）、水酸化物が挙げられるが、中でもテトラ-*n*-プロピルアンモニウムヒドロキシド（TPAOH）が疎水性のゼオライト等を効率よく合成できる点で特に好ましい。

[0035] (e) 水

疎水性ゼオライトバルク体用の反応溶液を調製する場合、反応溶液中の水の量は、シリカ源中のシリカ1モルあたり、通常10～45モル、好ましくは10～40モル、より好ましくは10～35モルの範囲で調整される。

[0036] 親水性ゼオライトバルク体用の反応溶液を調製する場合、反応溶液中の水の量は、シリカ源中のシリカ1モルあたり、通常5～50モル、好ましくは5～47モル、より好ましくは5～45モルの範囲で調整される。

[0037] ゼオライト成分（A）に含まれるゼオライトの構造によらず全般的に、水の量が上記範囲よりも多いまたは少ないとバルク体に空隙ができやすくなり、特に多いとバルク体を得られにくくなる。

[0038] 反応溶液中の各成分の配合比によってゼオライトバルク体の生成のしやすさは変動しうるが、当業者であれば過度の試行錯誤を要することなく、ゼオライトバルク体を得られる反応溶液を調製することが可能である。たとえば、水の量を上記範囲内で少なめに調節することによりゼオライトバルク体が生じやすくなる場合がある。なお、本発明のゼオライトバルク体の製造方法に用いる水の量は、従来手法によりゼオライト粉末を合成する場合よりも大幅に少ない（約1/4～1/10）。

[0039] －製造方法－

本発明によるゼオライトバルク体の製造方法は、上記特定の成分を含有する疎水性ゼオライトバルク体用または親水性ゼオライト用の水熱合成用反応溶液を用いた、それぞれに適した条件に基づく水熱合成工程を含むことを特徴とし、必要に応じて、さらに任意の工程を含んでいてもよい。後述するような水熱合成反応の時間および温度の適切な条件は、当業者であれば過度の試行錯誤を要することなく調節することが可能である。

[0040] 水熱合成用反応溶液は、水熱合成工程の前にあらかじめ調製しておく。前述した所定の配合組成となるよう、原料を適切な容器に投入し、適切な時間攪拌して混合すればよい。通常、水熱合成用反応溶液は、各原料が均一に懸濁した溶液（懸濁液）として調製される。

[0041] 水熱合成工程は、公知のゼオライトの製造方法における水熱合成工程と同様、反応溶液を耐圧容器（一般的には、内容器がテフロン（登録商標）製のオートクレーブ）に入れ、加熱装置内で所定の時間、所定の温度で加熱することにより行われる。加熱装置内は、あらかじめ水熱合成処理のための温度にまで昇温しておけばよい。上記耐圧容器としては、所望のサイズを有するものを用いることができ、その耐圧容器のサイズに応じた（たとえば、底面の直径が1 c m以上の円錐台状の）ゼオライトバルク体を得られる。ゼオライトバルク体は通常、耐圧容器の底部に生成する。

[0042] 疎水性ゼオライトバルク体用の反応溶液を用いる場合、水熱合成工程の処理時間は、1～10日間が好ましく、3～8日間がより好ましい。親水性ゼオライトバルク体用の反応溶液を用いる場合、水熱合成工程の処理時間は、6時間～5日間が好ましく、12時間～4日間がより好ましい。上記範囲より処理時間が短いとゼオライトバルク体は得られにくく（粉末もしくは非晶質のバルク体となり）、必要に応じてこの工程の後に行われる熱処理によっても非晶質内部の有機テンプレート（d）が除去されず炭化する場合がある。逆に処理時間が長いと、目的とするゼオライト（例えばZSM-5：構造コードMFIやモルデナイト：構造コードMOR）よりもそれ以外の構造の

ゼオライト（例えばアナルサイム：構造コードANA）を多く含むバルク体となる場合がある。

[0043] 疎水性ゼオライトバルク体用の反応溶液を用いる場合、水熱合成工程の処理温度は、好ましくは175～225℃、より好ましくは190～210℃の範囲で調整される。親水性ゼオライトバルク体用の反応溶液を用いる場合、水熱合成工程の処理温度は、好ましくは80～200℃、より好ましくは80～180℃の範囲で調整される。上記範囲より処理温度が低いとバルク体は得られにくく、逆に処理温度が高いと目的とするゼオライト以外の構造のゼオライトを多く含むバルク体となる場合がある。

[0044] 水熱合成工程の後、必要に応じてさらに、アルカリ分を除去するための水洗工程や、有機テンプレートを除去するための熱処理工程が行われる。これらの工程は、公知のゼオライトの製造方法における工程と同様に行えばよい。

[0045] ーゼオライトバルク体ー

本発明のゼオライトバルク体は、機械加工性を有するものであって、典型的には、上述した本発明のゼオライトバルク体の製造方法により得られる。

[0046] ゼオライトバルク体は、ゼオライト成分（A）を主体とする。ゼオライトバルク体中のゼオライト成分（A）の量（当該成分が複数の構造のゼオライトを含む場合はそれらの合計量）は、通常50～100mass%であり、好ましくは60～100mass%、より好ましくは75～100mass%である。

[0047] また、ゼオライトバルク体は、上記ゼオライト成分（A）の他に、 α -SiO₂（水晶）および／または非晶質SiO₂からなるシリカ成分（B）を含んでもよい。ゼオライトバルク体中のシリカ成分（B）の量（当該成分が α -SiO₂および非晶質SiO₂の両方を含む場合はそれらの合計量）は通常50～0mass%、好ましくは40～0mass%、より好ましくは25～0mass%である。

[0048] ゼオライトバルク体またはその機械加工品の用途において實際上問題のない範囲であれば、前述した原料に由来する上記成分（A）および（B）以外

の成分がゼオライトバルク体中に多少残存していることも許容される。

[0049] ゼオライトバルク体は、脆性破壊を引き起こすことなく機械加工が可能な強度を有する。たとえば、JIS M 0303:2000（岩石の引張強さ試験方法）に準拠して測定される「引張強度」を指標とすれば、ゼオライトバルク体の引張強度は、通常3MPa以上、好ましくは4MPa以上である。また、JIS R 1601:2008（ファインセラミックスの室温曲げ強さ試験方法）に準拠して測定される「曲げ強度」を指標とすれば、ゼオライトバルク体の曲げ強度は、通常3MPa以上、好ましくは4MPa以上である。

[0050] ゼオライトバルク体は、少なくとも微細な粉末状や薄い膜状の形態をとる従来のゼオライトと区別しうる限り、そのサイズは特に限定されるものではない。ゼオライトバルク体のサイズは、一般的には上述した本発明のゼオライトバルク体の製造方法に用いる容器のサイズによって変動しうるが、好ましくは0.05cm³以上、より好ましくは0.1cm³以上、さらに好ましくは0.5cm³以上である。

[0051] なお、反応溶液および製造方法の各条件により、得られたゼオライトバルク体の中実ではなく、内部に多少の空隙が形成されることがあるが、用途に応じて必要な強度や性能が確保できる範囲であれば許容される。

[0052] ゼオライトバルク体は、ゼオライト成分（A）に含まれるゼオライトの結晶構造によって、疎水性ともなり得るし、親水性ともなり得る。疎水性および親水性という用語は相対的な表現であるが、本発明においては、ゼオライトバルク体が「疎水性」であるとは、ゼオライト成分（A）のSi/A比が3以上である場合を指し、ゼオライトバルク体が「親水性」であるとは、ゼオライト成分（A）のSi/A比が1以上3未満である場合を指す（通常、ゼオライトのSi/A比が1未満となることはない）。得られたゼオライトバルク体のSi/A比は一般的な手法（蛍光X線分析、ICP発光分析など）により求めることができる。

[0053] 表1に代表的なゼオライトを示す。疎水性のゼオライトの代表例としては

、MFI（ZSM-5）、MOR（モルデナイト）などが挙げられ、一方親水性のゼオライトの代表例としては、LTA（A型）、FAU（X型またはY型）、CAN（カンクリナイト）などが挙げられるが、本発明のゼオライトバルク体が含有する結晶構造は疎水性、親水性ともにこれらに限定されるものではない。ゼオライトの結晶構造は、いずれか1種のみで占められていてもよいし、2種以上で占められていてもよい。

[0054] [表1]

構造コード	代表的なゼオライト名
LTA	A型ゼオライト
FAU	フォージャサイト、X型ゼオライト、Y型ゼオライト
CAN	カンクリナイト
MFI	ZSM-5、シリカライト-1
MOR	モルデナイト

[0055] ゼオライトバルク体の結晶構造は、前述した製造方法における水熱合成工程の処理時間および処理温度により調整することができる。

[0056] ゼオライトバルク体中のゼオライト成分（A）およびシリカ成分（B）の含有量は、常法に従って、ゼオライトバルク体の結晶構造のX線回折（XRD）パターンから定量することができる。

[0057] ー用途ー

本発明のゼオライトバルク体は、従来の粉状または膜状のゼオライトや、それらにバインダーを添加して製造される成型体と同様に、分子ふるい能、吸着能、イオン交換能、固体酸性などのゼオライトの特性を活かした各種の用途に利用することができる。

[0058] ゼオライトバルク体の用途は特に限定されるものではないが、代表的な用途の一つとして、ゼオライトを構成する原子やゼオライト孔のサイズ等の性質に応じて、様々な分子が混合している液体または気体中から特定の分子を分離ないし吸着する分離・吸着材としての用途が挙げられる。

- [0059] たとえば、疎水性ゼオライトは、アルコール等の有機物の分離材として利用することができる。一般的なバイオエタノールは濃度5～10mass%程度のエタノール水溶液として回収されるが、疎水性ゼオライトを用いて、水の分子をゼオライト孔に近づけないようにしつつ、エタノールにゼオライト孔を通過させることにより、上記エタノール水溶液を濃縮することができる。2～3回程度濃縮操作を繰り返すことにより、蒸溜等の公知の手法に比べて遙かに効率的に（低エネルギーで）、バイオエタノール燃料として利用可能な99mass%程度にまでエタノールの濃度を高めることができる。
- [0060] 一方、親水性ゼオライトは、液体または気体中に混合している水をゼオライト孔に吸着させることができるので、脱水・乾燥材として利用することができる。
- [0061] また、ゼオライトは各種の反応の触媒として利用することができる。たとえば、ガソリンのオクタン価を向上させる目的で、長鎖のアルカンを短鎖にしたり（接触分解）、直鎖状のアルカンを分岐状にしたり（接触改質）する反応が広く行われているが、それらの反応用の触媒としてゼオライト系触媒（たとえばPtを担持したゼオライト）などを用いることができる。また、p-キシレンを他の異性体（エチルベンゼンやm-キシレンなど）から変換して得る、キシレンの異性化のためにも、ゼオライト系触媒を用いることができる。ゼオライトの中でも特にZSM-5は、細孔径が目的物のp-キシレンに丁度よい大きさのため、不均化を抑制しつつ選択的にp-キシレンを生成させることができる。
- [0062] ゼオライトバルク体は、用途に応じて、切削加工、ドリル加工、研磨加工等の機械加工により任意の形状に加工することが可能である。たとえば、混合溶液の分離やガス分離などの用途のために、両端または一端に開口を有するチューブ状に機械加工することができる。また、膜状ゼオライトの支持体などの用途のために、円盤状に機械加工することもできる。

実施例

- [0063] [実施例1]

コロイダルシリカ（式量 60.09、純度 40%、残部は水、日産化学工業）、水酸化ナトリウム（式量 40.00、純度 96%、ナカライテスク）、アルミン酸ナトリウム（式量 81.97、純度 69.5%、関東化学）、TPAOH（式量 203.36、1 M in H_2O 、ALDRICH）および超純水を、 $SiO_2 : 0.3NaOH : 0.016Al_2O_3 : 0.066TPAOH : 22.5H_2O$ の組成比にて混合し、スターラーにて 24 時間攪拌して、反応溶液とした。この反応溶液を容積 30 ml のテフロン容器に 20 ml 入れ、この容器をあらかじめ 200°C に加熱しておいた加熱装置に投入し、合成温度 200°C で 5 日間水熱合成を施した。その後、アルカリ分を除去するため純水にて 2 時間超音波処理により洗浄し、有機物を除去するため 600°C、5 時間熱処理をした。得られたバルク体の質量は 1.98 g、密度は 2.1 g/cm³であった。また、バルク体中の ZSM-5、 α - SiO_2 、非晶質の SiO_2 量は、市販の ZSM-5 粉末と α - SiO_2 、Si を用いて、XRD により検量線を作成し、定量された。その結果、ZSM-5 : 78 mass%、 α - SiO_2 : 12 mass%、非晶質 SiO_2 : 10 mass% であった。また、XRD と蛍光 X 線により、Si/Al 比は約 25 と見積もられた。なお、XRD には、リガク RINT2100/PC（CuK α 線， $\theta - 2\theta$ ，定時測定法）を、蛍光 X 線にはリガク ZSX Primus II-R1 を用いた。図 1（左）に得られたバルク体の写真を示す。

[0064] さらに、上記実施例で得られたバルク体を円盤状（径 13 mm、厚さ 7 mm）に削った後、炭素鋼鉄工ドリル（径 8 mm）を付けた電動ドリル（リョービ製）で穿孔して中心部に穴を開けた。図 1（右）にこの機械加工品の写真を示す。

[0065] このバルク体は XRD より疎水性のゼオライトである ZSM-5（構造コード：MFI）に同定された。図 2 にバルク体の XRD パターンを、図 3 にバルク体の SEM 像をそれぞれ示す。

[0066] また、JIS M 0303（岩石の引張強さ試験方法）に準拠して、バルク体の引張強度を測定した。測定には「オートグラフ DCS-R-10TS」（島津製作所）を用い、クロスヘッドスピードは 0.5 mm/min で実施した。その結果、引張強度は 4 MPa であった。

[0067] 次に、J I S R 1 6 0 1（ファインセラミックスの室温曲げ強さ試験方法）に準拠して、バルク体の曲げ強度を測定した。測定には「オートグラフ EZ-Test」（島津製作所）を用い、クロスヘッドスピードは0.5 mm/minで実施した。その結果、曲げ強度は5 MPaであった。

[0068] [実施例2]

実施例1と同じ反応溶液を、容積350 mlのテフロン容器に200 ml投入し、240℃で1時間水熱合成後、200℃で5日間水熱合成を施した。図4に得られたバルク体の写真を、図5にXRDパターンを示す。得られたバルク体の組成は、XRDによる定量分析から、ZSM-5：83 mass%、 α -SiO₂：7 mass%、非晶質SiO₂：10 mass%であった。

[0069] [参考例1]

実施例1について、反応溶液におけるH₂Oの組成比を22.5から100, 50, 10に変更したところ、100の場合はバルク体は生成せず、50の場合はバルク体は生成したものの大きな空孔があり、10の場合はバルク体は生成したものの多数の空隙があった。

[0070] [参考例2]

実施例1について、水熱合成の温度を190℃、時間を1時間、3時間、12時間、24時間、3日間、7日間および9日間のいずれかに変更した以外は同様の処理を行った。

[0071] 図6に、それぞれの処理により得られた（水熱合成後および熱処理後の）生成物の写真を示す。図7に、それぞれの熱処理後の生成物のXRDを示す。図8に、それぞれの熱処理後の生成物のSEM像を示す。

[0072] 水熱合成の時間が1時間の場合、バルク状のゼオライトは得られなかった。3時間および12時間の場合、水熱合成後の生成物は非晶質の半透明バルク体であり、熱処理によって非晶質内部の有機物は十分に除去されずに炭化し、その結果、黒くなり破壊された。24時間および3日間以降の場合、白いバルク体が形成されていた。XRDパターンよりZSM-5以外のピークは観察できなかった。7日間の場合、 α -SiO₂を含んだゼオライトバルク体

が得られ、結晶がさらに大きく成長していた。9日間の場合、得られたバルク体にはアナルサイム、ZSM-5および α -SiO₂が含まれていた。

[0073] [実施例3]

実施例1で作製したバルク体を直径10mm、厚さ3mmに加工し、それを用いて蒸気透過法によるエタノール水溶液の濃縮実験を行った（図9参照）。5mass%、50mass%、70mass%、90mass%のエタノール水溶液200mlを40℃に加温し、真空ポンプで30分間吸引した。透過した溶液をコールドトラップにより凝集させ、FIDを備えたガスクロマトグラフ（島津製作所、GC14A）で凝集体中のエタノール濃度を測定した。表2に結果を示す。5mass%のエタノール水溶液では、濃度約70mass%のエタノール水溶液2.7gが透過した。50mass%のエタノール水溶液では、濃度約89mass%のエタノール水溶液5.7gが透過した。70mass%のエタノール水溶液では、濃度約93mass%のエタノール水溶液7.1gが透過した。90mass%のエタノール水溶液では、濃度99mass%以上のエタノール水溶液8.2gが透過した。

[0074] [表2]

供給濃度 (mass%)	透過量 (g)	透過濃度 (mass%)
5	2.7	70
50	5.7	89
70	7.1	93
90	8.2	≥99

[0075] [実施例4]

水酸化ナトリウム（式量40.00、純度96%、ナカライテスク）、アルミン酸ナトリウム（式量81.97、純度69.5%、関東化学）、TPAOH（式量203.36、1M in H₂O、ALDRICH）および超純水を、SiO₂：0.55NaOH：0.025Al₂O₃：0.09TPAOH：27.3H₂Oの組成比にて混合し、ス

ターラーにて24時間攪拌して、反応溶液とした後、容積30mlのテフロン容器に20ml入れ、合成温度200℃で5日間水熱合成を施した。その後、アルカリ分を除去するため純水にて2時間超音波処理により洗浄し、有機物を除去するため600℃、5時間熱処理をした。

[0076] 得られたバルク体はXRDより疎水性ゼオライトであるモルデナイト ($\text{Si}/\text{Al} = 5$ 、構造コード:MOR) に同定された。図10にバルク体のXRDパターンを示す。

[0077] [実施例5]

コロイダルシリカ(式量60.09、純度40%、残部は水、日産化学工業)、水酸化ナトリウム(式量40.00、純度96%、ナカライテスク)、アルミン酸ナトリウム(式量81.97、純度69.5%、関東化学)、および超純水を、 $\text{SiO}_2:1.3\text{NaOH}:0.2\text{Al}_2\text{O}_3:7.8\text{H}_2\text{O}$ の組成比にて混合し、スターラーにて24時間攪拌して、反応溶液とした後、容積30mlのテフロン容器に20ml入れ、合成温度185℃で2日間水熱合成を施した。その後、アルカリ分を除去するため純水にて2時間超音波処理により洗浄した。その結果、テフロン容器いっぱいバルク体が出来、切断面を見ても、目立った空隙は無かった。図11(左)に得られたバルク体の写真を示す。

[0078] さらに、上記実施例で得られたバルク体を円筒状(径18mm、厚さ13mm)に削った後、炭素鋼鉄工ドリル(径8mm)を付けた電動ドリル(リョービ製)で穿孔して中心部に穴を開けた。図11(右)にこの機械加工品の写真を示す。

[0079] 得られたバルク体はXRDより親水性のゼオライトであるカンクリナイト ($\text{Si}/\text{Al} = 1$ 、構造コード:CAN) に同定された。得られたバルク体の組成は、XRDによる定量分析から、カンクリナイト:85mass%、 $\alpha\text{-SiO}_2$:0mass%、非晶質 SiO_2 :15mass%であった。図12にバルク体のXRDパターンを示す。また、JIS R 1601(ファインセラミックスの室温曲げ強さ試験方法)に準拠した曲げ強度を、実施例1と同じ条件で測定した。その結果、曲げ強度は4MPaであった。

[0080] [比較例 1]

特許文献 6（特開平 7－8 9 7 1 6）の実施例 1 1 の追実験を行った。すなわち、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=20.0$ 、結晶化剤/ $\text{SiO}_2=0.08$ （結晶化剤＝テトラプロピルアンモニウムブロマイド）、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.296$ 、 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=20.0$ の組成の合成母液を調製し、これを用いた水熱合成において、 $2^\circ\text{C}/\text{分}$ の一定昇温速度で 180°C まで昇温させ、その温度で36時間保持した。その結果、得られたゼオライトはモルデナイトとNa-Pゼオライトとの混合物と同定され、ZSM-5ではなかった。しかも機械加工が可能なゼオライトバルク体は得られず、テフロン製の反応容器内に粉末状のゼオライト（図 1 3 の上部）とゼオライト粒子が薄く集まった膜状のもの（図 1 3 の下部）が得られた。得られたゼオライト膜は緻密膜とはほど遠く、表面に多数の穴が開いた脆いものであった。追実験を 2 回行なったが、2 回とも同じ結果であった。

[0081] [比較例 2]

特許文献 6（特開平 7－8 9 7 1 6）の比較例 2 の追実験を行った。すなわち、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=10.0$ 、結晶化剤/ $\text{SiO}_2=0.20$ （結晶化剤＝テトラプロピルアンモニウムブロマイド）、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.373$ 、 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=20.0$ の組成の合成母液を調製し、これを用いた水熱合成において、 $2^\circ\text{C}/\text{分}$ の一定昇温速度で 180°C まで昇温させ、その温度で36時間保持した。その結果、テフロン製の反応容器の底に塊状のゼオライトが得られたが、これはアナルサイムと同定され、ZSM-5ではなかった。しかし、それを取り出したところ、図 1 4 のように簡単に崩れた。すなわち、この塊は雪を手で軽く固めたような粉末の脆い集合体であった。追実験を 2 回行なったが、2 回とも同じ結果であった。

請求の範囲

- [請求項1] 50～100mass%のゼオライト成分（A）と、50～0mass%の α - SiO_2 および／または非晶質 SiO_2 からなるシリカ成分（B）とから構成され、引張強度が3MPa以上または曲げ強度が3MPa以上であることを特徴とする、機械加工性を有するゼオライトバルク体。
- [請求項2] 前記ゼオライト成分（A）が60～100mass%であり、前記シリカ成分（B）が40～0mass%である、請求項1に記載のゼオライトバルク体。
- [請求項3] 前記引張強度が4MPa以上または曲げ強度が4MPa以上である、請求項1または2に記載のゼオライトバルク体。
- [請求項4] 体積が0.05cm³以上である、請求項1～3のいずれかに記載のゼオライトバルク体。
- [請求項5] 前記ゼオライト成分（A）が、 Si/Al 比が3以上の疎水性である、請求項1～4のいずれかに記載のゼオライトバルク体。
- [請求項6] 前記ゼオライト成分（A）が、 Si/Al 比が1以上3未満の親水性である、請求項1～4のいずれかに記載のゼオライトバルク体。
- [請求項7] シリカ源（a）と、それぞれ該シリカ源中のシリカ（ SiO_2 ）1モルあたり、アルカリ金属原子換算量として0.1～0.8モルのアルカリ金属成分（b）と、アルミナ（ Al_2O_3 ）換算量として0～0.05モルのアルミナ源（c）と、0.02～0.15モルの有機テンプレート（d）と、10～45モルの水（e）とを含有することを特徴とする、請求項5に記載のゼオライトバルク体を製造するための水熱合成用反応溶液。
- [請求項8] シリカ源（a）と、それぞれ該シリカ源中のシリカ（ SiO_2 ）1モルあたり、アルカリ金属原子換算量として0.3～3.0モルのアルカリ金属成分（b）と、アルミナ（ Al_2O_3 ）換算量として0.05～0.7モルのアルミナ源（c）と、0～0.1モルの有機テン

プレート（d）と、5～50モルの水（e）とを含有することを特徴とする、請求項6に記載のゼオライトバルク体を製造するための水熱合成用反応溶液。

[請求項9] 請求項7に記載の水熱合成用反応溶液を175～225℃の温度で水熱合成処理する工程を含むことを特徴とする、請求項5に記載のゼオライトバルク体の製造方法。

[請求項10] 前記水熱合成処理の時間が1～10日間である、請求項9に記載の製造方法。

[請求項11] 請求項8に記載の水熱合成用反応溶液を80～200℃の温度で水熱合成処理する工程を含むことを特徴とする、請求項6に記載のゼオライトバルク体の製造方法。

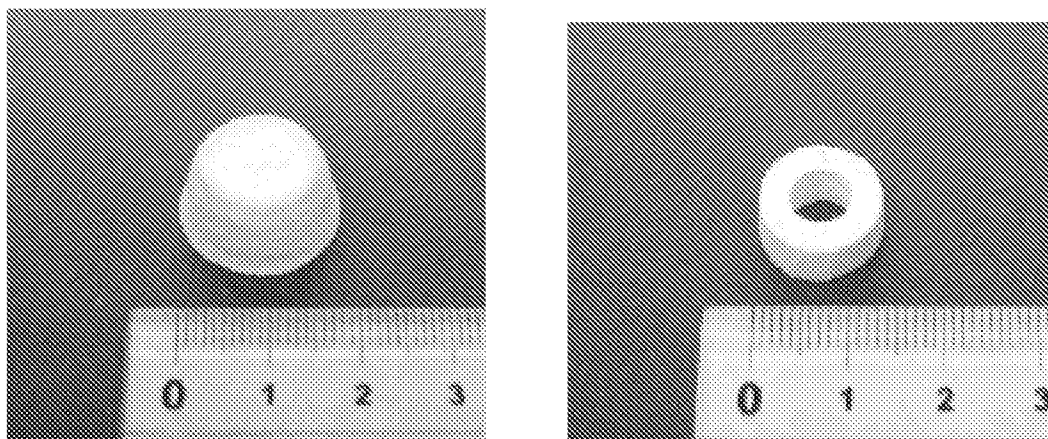
[請求項12] 前記水熱合成処理の時間が6時間～5日間である、請求項11に記載の製造方法。

[請求項13] 請求項1～6のいずれかに記載のゼオライトバルク体の機械加工品。

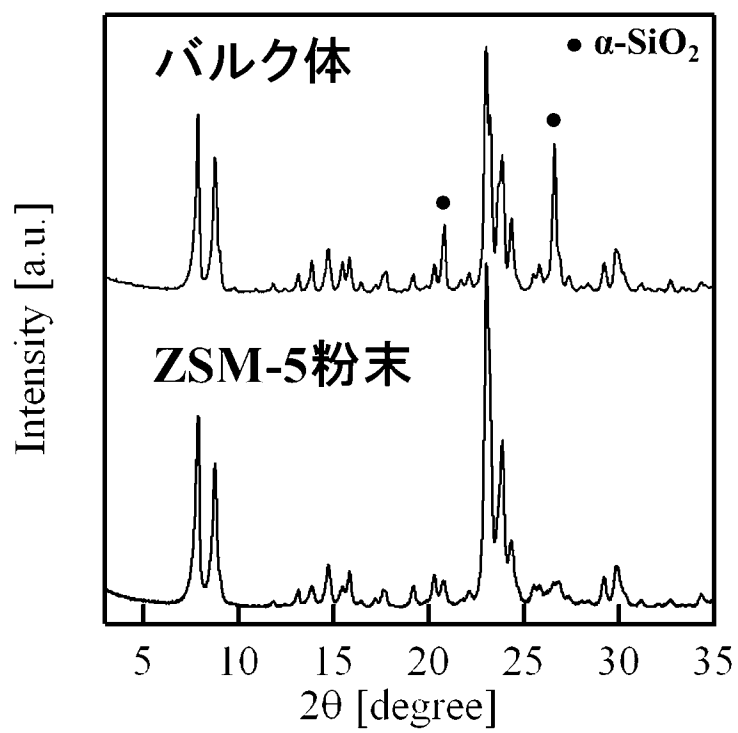
[請求項14] 請求項1～6のいずれかに記載のゼオライトバルク体または請求項13に記載のその機械加工品からなる吸着分離剤。

[請求項15] 請求項1～6のいずれかに記載のゼオライトバルク体または請求項13に記載のその機械加工品からなる触媒。

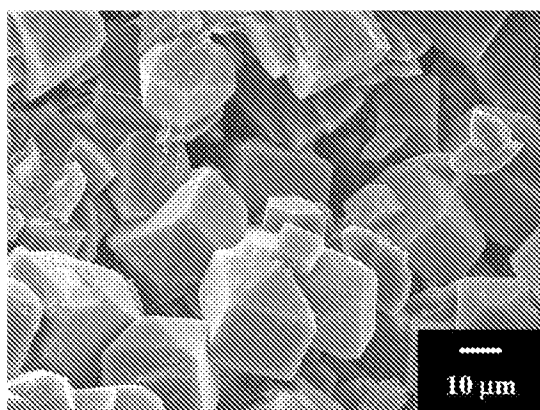
[図1]



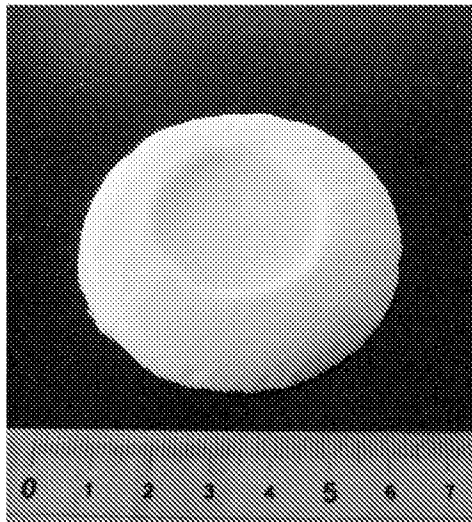
[図2]



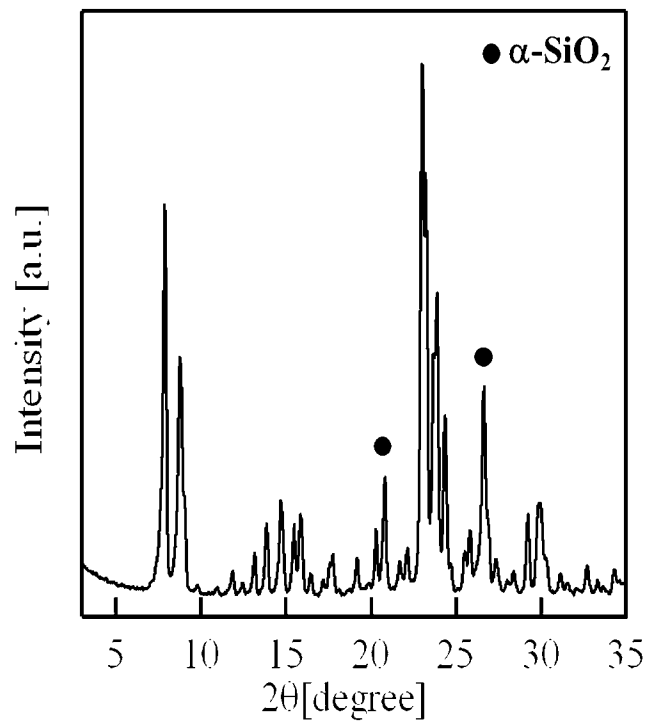
[図3]



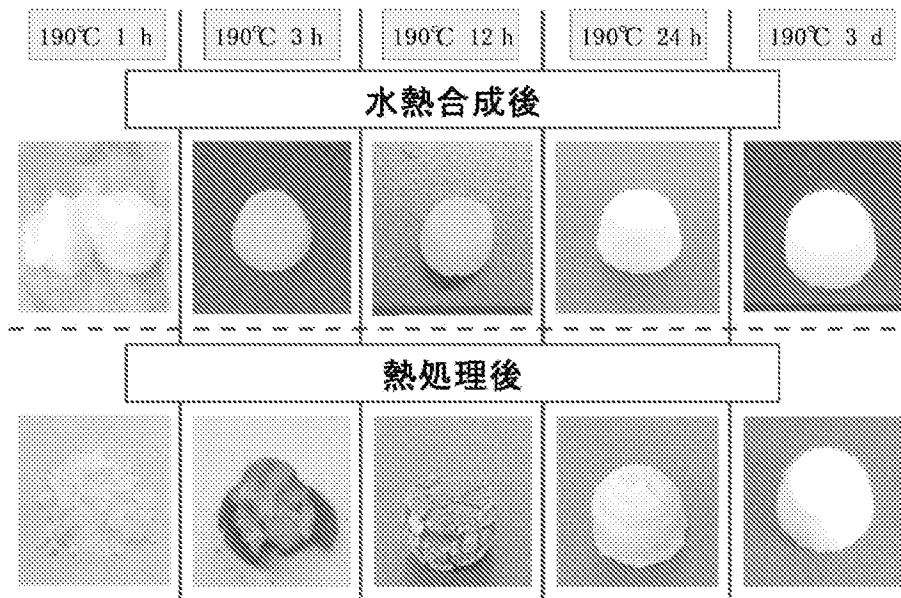
[図4]



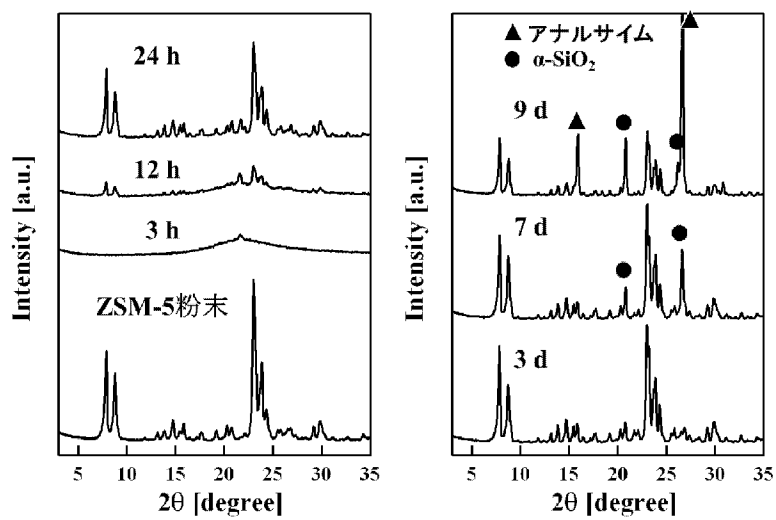
[図5]



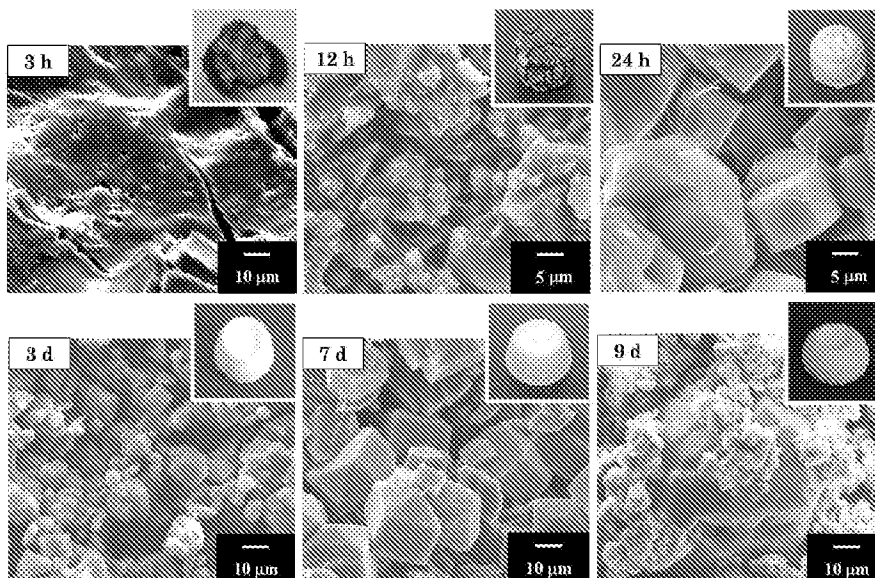
[図6]



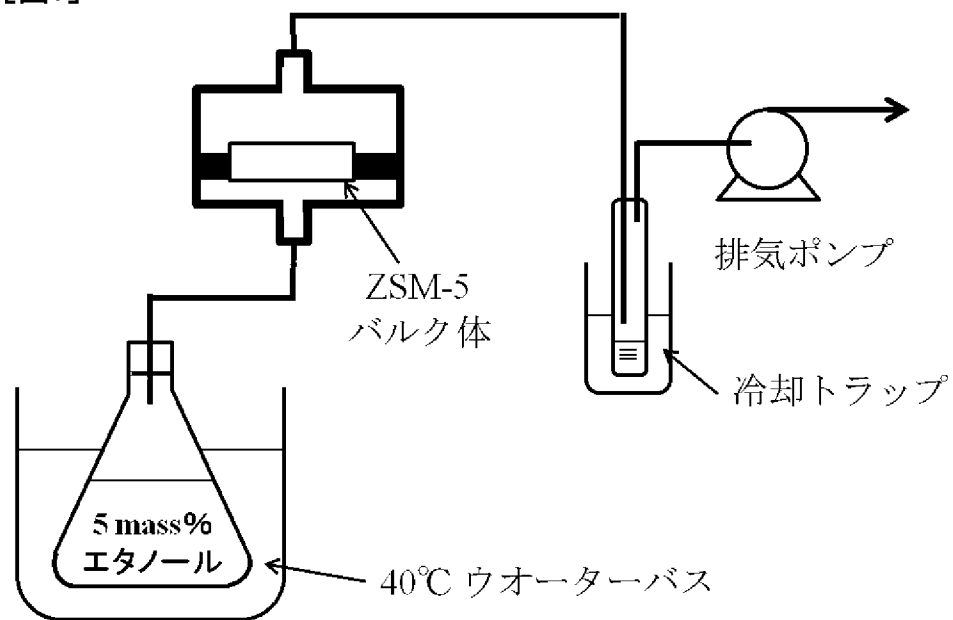
[図7]



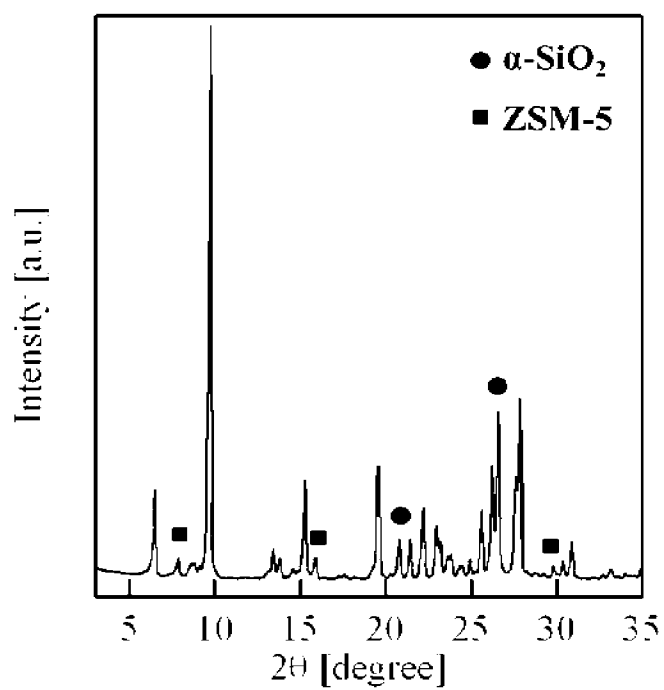
[図8]



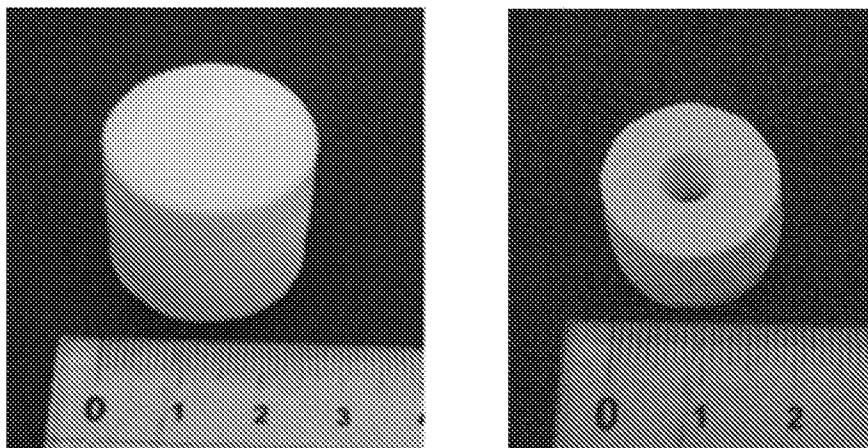
[図9]



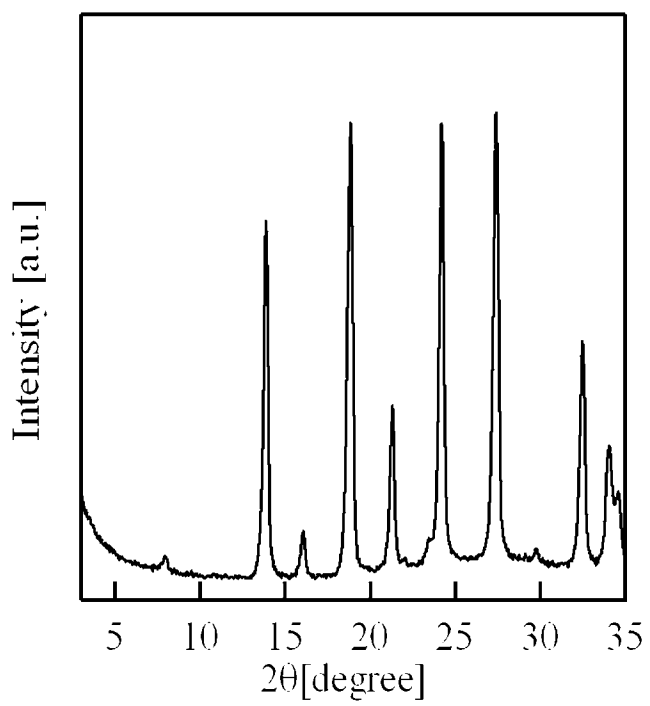
[図10]



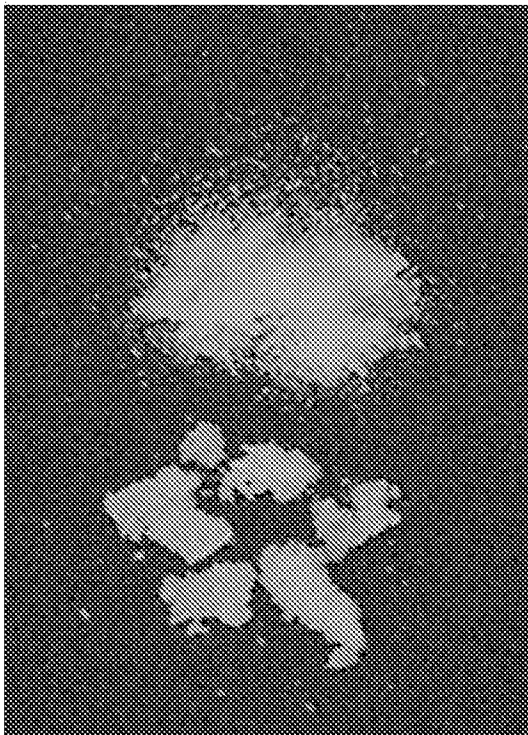
[図11]



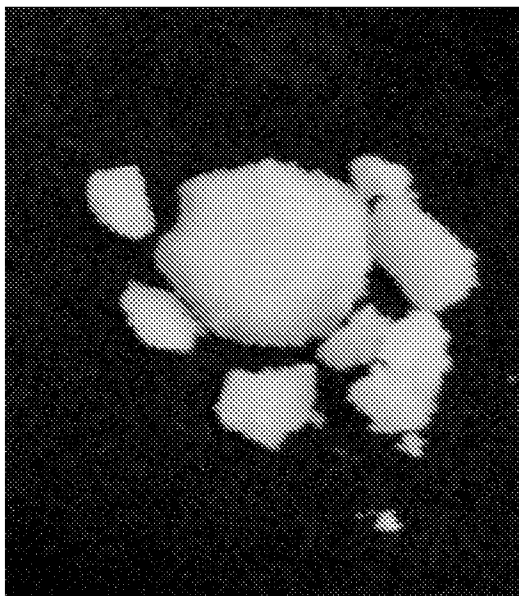
[図12]



[図13]



[図14]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/056535

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B39/38 (2006.01) i, C01B39/26 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B39/38, C01B39/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus (JDreamII), JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2002-249312 A (NGK Insulators, Ltd.), 06 September 2002 (06.09.2002), claim 1; paragraphs [0001], [0002]; examples 1, 2 & US 2003/0039609 A1 & US 2007/0014717 A1 & EP 1232999 A1 & WO 2001/064583 A1 & AU 3601901 A & BR 104781 A & AU 770058 B & CN 1372531 A & MX PA01011148 A & AU 2003248380 A & AU 2003252319 A	1-5, 13-15 6-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11 June, 2012 (11.06.12)

Date of mailing of the international search report
26 June, 2012 (26.06.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/056535

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-519205 A (Exxonmobil Research and Engineering Co.), 14 May 2009 (14.05.2009), examples & US 2007/0131581 A1 & US 2007/0131582 A1 & WO 2007/070521 A1 & WO 2007/070522 A1 & KR 10-2008-0083314 A & KR 10-2008-0083315 A & CA 2631571 A & CA 2631486 A & CN 101330975 A & CN 101330976 A & RU 2008127320 A & RU 2008127322 A & MY 143659 A & MY 143778 A	1-15
A	JP 6-157025 A (NOK Corp.), 03 June 1994 (03.06.1994), example 20 (Family: none)	1-15
A	JP 2010-280532 A (Central Research Institute of Electric Power Industry), 16 December 2010 (16.12.2010), claims; examples (Family: none)	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/056535

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The technical feature of the invention of claim 1 is publicly known as disclosed in the document 1.

Consequently, claims 1-15 involve two or more inventions, since claims 1-15 are classified into the main invention of claims 1-5 and 13-15 and the inventions of other claims.

Document 1: JP 2002-249312 A (NGK Insulators, Ltd.)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））
Int.Cl. C01B39/38(2006.01)i, C01B39/26(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C01B39/38, C01B39/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus(JDreamII), JST7580(JDreamII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2002-249312 A（日本碍子株式会社） 2002.09.06, 【請求項1】, 【0001】, 【0002】, 実施例1, 実施例2 & US 2003/0039609 A1 & US 2007/0014717 A1 & EP 1232999 A1 & WO 2001/064583 A1 & AU 3601901 A & BR 104781 A & AU 770058 B & CN 1372531 A & MX PA01011148 A & AU 2003248380 A & AU 2003252319 A	1-5, 13-15 6-12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 1 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 6 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

佐藤 哲

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

4 G

3 9 4 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2009-519205 A (エクソンモービル リサーチ アンド エンジニアリング カンパニー) 2009.05.14, 【実施例】 & US 2007/0131581 A1 & US 2007/0131582 A1 & WO 2007/070521 A1 & WO 2007/070522 A1 & KR 10-2008-0083314 A & KR 10-2008-0083315 A & CA 2631571 A & CA 2631486 A & CN 101330975 A & CN 101330976 A & RU 2008127320 A & RU 2008127322 A & MY 143659 A & MY 143778 A	1-15
A	JP 6-157025 A (エヌオーケー株式会社) 1994.06.03, 実施例 2 0 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2010-280532 A (財団法人電力中央研究所) 2010.12.16, 【特許請求の範囲】, 【実施例】 (ファミリーなし)	1-15

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってP C T規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明の技術的特徴は、文献1に記載されているように公知である。

そうすると、請求項1－15は、請求項1－5、13－15の主発明と、それ以外の請求項の発明とに区分されるから、請求項1－15は二以上の発明を含むものである。

文献1：JP 2002-249312 A（日本碍子株式会社）

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。